

第7章 結論

第7章 結論

7.1 結論

近年、自動車による化石燃料の消費量が急速に増加し、二酸化炭素や有害物質の排出による環境問題が深刻化している。このような状況のもと、高効率で石油に代わる環境負荷の低い燃料の利用を可能とする次世代自動車用動力源として、固体高分子形燃料電池の研究開発が各所で推進されている。

しかしながら、燃料電池自動車の本格普及に際しては、小型化、コスト低減、耐久性確保などの課題解決が不可欠となっている。システムの小型化やコスト低減には、低加湿・高電流密度運転が有効となるが、低加湿運転時には電解質のプロトン伝導性が低下し、高電流密度運転時には濃度分極が増大してセル性能の低下を招く。これらの解決は、現有技術の延長のみでは困難であり、燃料電池内部における物質輸送などの現象理解と、それにもとづく新規材料を含めた革新的な技術の創出が不可欠である。

このような背景のもと、本研究では自動車用途を想定した固体高分子形燃料電池を対象とし、低加湿・高電流密度運転におけるセル性能低下のメカニズムを、電池内部の諸現象に遡って実験と数値計算の両面から解析し、低加湿・高電流密度運転を実現するための設計指針ならびに要素課題を明らかにした。

(1) 燃料電池内の水分布と発電特性の解析

低加湿・高電流密度運転を実現するための方向性を明らかにするため、自動車用途を想定した分割電極単セルを製作し、反応ガスの相対湿度、ガス流れ方向（並行流および対向流）、GDLの拡散性をパラメータとして、分割電極セルによる実験とセル性能予測モデルによる計算との比較解析を行い、以下の知見を得た。

- 1) 低加湿条件（相対湿度 20 %程度）では、カソード GDL に CARBEL[®] CL（拡散性が高い）、CARBEL[®] CFP 300（拡散性が低い）のいずれを用いた場合とも、対向流の方が並行流より良好なセル性能を示す。
- 2) これは、対向流ではセル内で電解質膜を介した水の循環現象が発生し、電解質膜や電極触媒層の乾燥（特にアノード側）、ならびにプロトン輸送や酸素輸送にともなう分極増大が抑制されることによると考えられる。
- 3) カソード GDL に CARBEL[®] CFP 300 を用いた場合、供給ガスの相対湿度が約 50 % 以上の中・高加湿条件で濃度分極が増大しセル性能が低下する。この濃度分極の増大は並行流ではカソード下流部、対向流では中流部で発生する。

- 4) カソード GDL に CARBEL[®] CFP 300（拡散性が低い）を用い，ガス供給を対向流とすることで，低加湿でも良好なセル性能が得られるが，その湿度範囲が狭く高精度な加湿制御が必要となる．
- 5) セル性能予測モデルによるセル抵抗分布（電解質膜の含水量予測値）ならびに極間水移動量の計算値は実験結果を良好に再現しており，セル内現象解析ならびにセル性能設計の有効なツールとなることを確認した．

(2) 電解質膜の水輸送特性の計測

セル性能に大きな影響をおよぼす電解質膜の水の拡散係数および電気浸透係数に関し，従来手法の諸問題を解決しかつ実際のセルに近い状態で高精度に定量化する手法を検討し，以下の成果を得た．また，得られた結果を他章の数値計算に適用することにより，本研究の解析精度の向上に役立てた．

- 1) 電解質膜および MEA の両面に水分濃度の異なる加湿ガスを流し，電解質膜を介した水の移動量を出入口（計4点）のガス露点を測定することで水の拡散係数および電気浸透係数を求める手法を案出し，従来手法の諸問題を解決した．
- 2) 本手法で計測した特性値は，従来手法（NMR による拡散係数計測および濃淡電池の原理を利用した電気浸透係数計測）による計測結果との比較および考察することによりその妥当性を検証した．
- 3) ただし，本手法のさらに詳細な検証には，拡散係数の算出における前提条件「電解質膜への水の吸着はヘンリー法則に従う」の妥当性ならびにセルへの実装時の積層面圧が透湿性におよぼす影響の確認が必要であり，今後の課題である．
- 4) 特に，電解質膜の水輸送に対して水の吸着・脱離過程が律速している可能性がある．したがって，的確な現象理解のためには，電解質膜への吸着，電解質膜内の拡散，電解質膜からの脱離の三過程を分離した解析が必要と考えられる．

(3) 低加湿時における分極現象の解析

低加湿運転時における分極増大のメカニズムを解明するため，小型単セル（均一場セル）を用いた実験を行うとともに，触媒層内の物質輸送現象を記述した数値モデル（アノード触媒層内の物質輸送および触媒層内の水濃度も考慮）を構築し，触媒層内で発生する諸分極の解析を行うことで，以下の知見を得た．

- 1) 低加湿運転時におけるセル電圧の低下は，電解質膜のプロトン伝導性の低下（抵抗分極増大）のみならず，下記の複数要因に起因する．
 - ・触媒層内のプロトン伝導性低下（内部抵抗分極増大）
 - ・触媒層内の反応ガスの輸送性低下（濃度分極増大）
 - ・触媒利用率の低下（活性化分極増大）．

- 2) 上記要因の中でも、電解質膜と触媒層内電解質の乾燥にともなうプロトン伝導性低下（特に、アノード側）の寄与度が大きい。本検討の範囲では、供給ガスの低湿化（相対湿度 70 %→30 %）にともなうセル電圧低下のほとんどがこの二要因によるものである。
- 3) アノードの触媒層の乾燥は、供給ガス中の水分が電気浸透によりカソードに移動するためと考えられ、その傾向は電気浸透による極間の水移動流束が大きくなる高電流密度運転時に顕著となる。
- 4) したがって、高効率な低加湿運転を実現するためには、低加湿条件においても、高いプロトン伝導性が得られる電解質材料（電解質膜および触媒層内電解質）の開発が不可欠となる。
- 5) カソード触媒層のみでなく、アノード触媒層内における輸送現象を考慮した数値計算モデルを新たに構築することにより、従来モデルよりも確度の高い分極解析とセル性能予測を可能とした。
- 6) 上記の数値モデルを用いた感度解析により、触媒層電解質のプロトン伝導性、酸素の溶解拡散性、触媒層のアグロメレート径が、低加湿運転時のセル性能におよぼす影響が大きいことを確認した。

(4) 高電流密度運転時における分極現象の解析

高電流密度運転時における分極増大のメカニズムを解明するため、小型単セル（均一場セル）を用いた実験にもとづき酸素輸送にともなう濃度分極現象の解析を行うとともに、走査型電子顕微鏡（SEM）および水銀ポロシメータを用いた GDL の気孔構造解析の結果との比較解析を行うことで、以下の知見を得た。

- 1) 凝縮水が発生しない条件では、CARBEL[®] CFP 200（カーボンペーパー）よりも CARBEL[®] CL（カーボクロス）の方が酸素の拡散性が高い。また、酸素濃度の低下は、主に GDL の基材部で発生していると考えられる。
- 2) 凝縮水が発生する条件でも、CARBEL[®] CL（カーボクロス）ではガス拡散性がほとんど低下しないが、CARBEL[®] CFP 200（カーボンペーパー）ではガスの拡散性が著しく下がり、セル性能も大幅に低下する。
- 3) CARBEL[®] CFP 200（カーボンペーパー）は、カーボン繊維が複雑かつ不規則に入り組んだ構造を有し、繊維間には膜状のバインダーが存在する。その結果、ガス拡散経路にはねじれ（屈曲度）や行き止り（無効ポア）が多い気孔構造となり、ガスの拡散性や排水性が低くなると考えられる。
- 4) CARBEL[®] CL（カーボクロス）は、配向性の高いカーボン繊維束を規則正しく織り合わせた構造を有している。その結果、カーボン繊維内の気孔にはねじれ（屈曲

度)や行き止り(無効ポア)が少ないため、ガス拡散性が高く排水性も良好になると考えられる。

- 5) 高電流密度運転を実現するためには、GDL 基材の気孔構造をねじれ(屈曲度)や行き止り(無効ポア)が少ないものにすることが有効となる。このような構造を備え、かつ他の機能要件(電気伝導性、厚さの均一性、表面の平滑性、コストなど)を満足できる GDL 基材の開発が今後の課題となる。

(5) 燃料電池の出力密度向上

第2章で構築したセル性能予測モデルを用い、各種運転条件(運転圧力、酸素利用率、運転温度)において電解質膜の水拡散性と GDL のガス拡散性などの輸送物性が、低加湿運転時のセル性能におよぼす影響を調査し、以下の知見を得た。

- 1) 運転圧力を上げることで、生成水による内部自己加湿による乾燥抑止が可能となるが、実際のシステムでは、運転圧力上昇にともない圧縮機の消費電力が増加するため正味出力を最大化する最適な運転圧力が存在する(150~200 kPa 程度)。
- 2) 酸素利用率を上げることで、MEA の乾燥抑止や圧縮機の消費電力低減が可能となるが、酸素分圧低下によるセル電圧低下も発生するため、正味出力を最大化する最適な酸素利用率が存在する(60~80 %程度)。
- 3) 自動車用の燃料電池システムでは、冷却性能を確保するために高温での運転が要求されるが、運転温度を上げた場合には飽和水蒸気圧の上昇にともない MEA が乾燥しセル電圧が低下する。高温運転時におけるセル電圧の向上には運転圧力の増大が有効となるが、圧縮機の消費電力の増大により正味出力は低下する。セル性能を確保しながら運転温度を上昇させるためには、生成水を有効的に MEA 加湿に使うための水管理技術、ならびに低加湿運転時においても良好なプロトン伝導性が確保できる MEA の開発が不可欠となる。
- 4) 電解質膜の水の拡散性を向上させることで、生成水の逆拡散により電解質膜やアノード触媒層の乾燥を抑止でき、低加湿・高電流密度運転時のセル性能向上が可能となる。また、同拡散性の向上は高温運転時のセル性能確保にも極めて有効であり、低加湿・高電流密度運転を実現するためのキーテクノロジーになると考えられる。
- 5) GDL の拡散性を下げることで、MEA の保湿性は向上するが、濃度分極が増大するため、セル性能を最良にする GDL の拡散性が存在する。このように、GDL の拡散性はセル性能の重要な設計因子となるが、この最適化のみで入口部の乾燥抑止と出口部の酸素拡散性の確保とを両立させ、低加湿・高電流密度運転時におけるセル性能の向上を図ることは難しい。

以上のように、低加湿・高電流密度運転を実現するためには、生成水を電解質の加湿に有効に使うための水管理技術(ガス流れの対向流化など)、ならびに運転圧力や酸素

利用率などの運転条件の最適化が重要であると言える。また、本研究で確立した現象解析のための実験手法やモデル解析手法、ならびに電解質膜の輸送物性の評価手法などは、今後の燃料電池の研究開発において有用な情報を提供し得るものである。

しかしながら、これら従来技術のみでは将来目標（低加湿化，出力密度向上）の達成は困難であり，MEA の材料レベルでの革新技术（とりわけ，低加湿運転時における電解質のプロトン伝導性および水拡散性の向上など）の創出もまた不可欠である。本研究の成果として得られた，低加湿・高電流密度運転を実現するための「設計指針」ならびに「要素技術課題」を以下に総括する。

・ 設計指針(セル設計の最適化)

a) セル内の水管理技術（ガス流れの対向流化）

ガス流れの対向流化により，セル内部の水の再循環作用により，電解質膜や触媒層の乾燥が抑止され，低加湿運転時のセル性能を向上することができる。

また，セパレータの流路形状やセルの冷却方法の最適化なども，今後さらに検討すべき課題である。

b) 運転条件および GDL 拡散性の最適化

低加湿運転時のセル性能確保には，運転条件（運転圧力，酸素利用率）や GDL の拡散性の最適化が重要となるが，これのみで十分なセル性能を達成することは難しい。特に高温条件下においては，飽和水蒸気圧力の上昇にともない生成水による自己加湿効果が得にくく，運転条件を最適化しても MEA の乾燥とそれにとまなうセル性能の低下は不可避となる。

・ 要素技術課題(電解質, GDL)

a) 電解質膜の水輸送特性改善

低加湿運転時のセル性能向上には，電解質膜の水拡散性の向上による触媒層および電解質膜の乾燥抑止が極めて有効となる。

b) 触媒層電解質の物質輸送特性改善

低加湿運転時のセル性能向上には，電解膜のプロトン伝導性向上はもとより，触媒層内電解質のプロトン伝導性や酸素輸送性の向上も重要となる。

c) GDL の拡散性，排水性の向上

暖機時や低温時の性能確保にあたり重要となる GDL の拡散性や排水性の向上には，気孔率の確保のみでなく，ねじれ（屈曲度）や行き止まり（無効ポア）が少ない気孔構造の実現が重要と考えられるが，その検証は今後の課題である。

7.2 今後の課題

前節でも述べたとおり、自動車用燃料電池の実用化は現有技術のみでは不可能であり、革新的な技術の創出が不可欠となる。今後は、本研究で得た成果（分極の実験解析手法、現象理解のための物質輸送モデル、電解質膜の輸送物性評価法）を改良、発展させて活用していくことが重要となる。本研究の延長に残された課題を以下に示す。

(1) セル性能予測モデル

現状のモデルは、酸素の拡散過程を簡略化し、発電試験にもとづいて求めたみかけの拡散係数で近似計算を行っている。したがって、セパレータ形状や触媒層の構造を変えたときの性能予測はできない。また、セル内の水は全て気相として存在するとしており、凝縮水が発生する条件でのセル性能の計算値と実験値にはまだ乖離がある。

今後は、GDL および触媒層内の酸素輸送過程のモデル化（セパレータリブ影響の考慮、GDL 拡散性のパラメータ化、触媒層モデルとの連立など）を行うとともに、液水を考慮するための基礎解析（運転条件に対する GDL 内の含水特性、含水条件での拡散係数の定量化など）を進め、セル性能の予測精度を向上させていくことが必要である。

(2) 輸送特性の計測（電解質膜, GDL）

現状では、電解質膜の含水特性や透湿係数を電解質膜単体で測定しているが、実際のセルでは、その表面に触媒層が塗布されるとともに積層面圧（約 1 MPa）が付与される。積層面圧が付与された場合、膜の膨潤が面圧により拘束され含水特性や輸送特性に影響をおよぼすことが考えられるため、これを考慮した評価が必要である。

また、透湿係数から水の拡散係数を算出する前提として、電解質膜への水の吸着および脱離が、電解質膜を介した水の移動流束にかかわらずヘンリー則に従うとしているが、この妥当性の検証は今後の課題である。

さらに、本研究では電解質膜の透湿係数を、電解質膜の両界面に気相の水のみが存在する条件で測定している。しかしながら、実際のセルでは凝縮水が存在下（液相－気相、液相－液相間）での水移動現象も発生しているため、このような状態での水輸送特性の測定もセル内の水輸送現象を理解する上で重要となる。

GDL についても、GDL 単体での酸素拡散性（含水状態を含む）の評価手法を構築するとともに、その気孔構造と酸素拡散性や排水性との相関とそのメカニズム明らかにするための取り組みが不可欠となる。

(3) 触媒層モデル

本モデルは、供給ガスの相対湿度をパラメータとして実験検証を行っているが、触媒層の構造パラメータには実際に測定できないものが多い。したがって、モデルの妥当性をさらに確かなものにするためには、触媒層の組成、材料、構造などのパラメータを変化させた実験検証が必要となる。

さらに、触媒層のマイクロ構造（気孔形状や触媒層内電解質ネットワークの評価法など）や、触媒層としての物質輸送物性（気孔部の酸素拡散性、電解質部のプロトン伝導性、酸素の溶解・拡散性など）の評価技術の構築もモデルの検証のために不可欠となる。

以上を表 7.1 にまとめて示す。

表 7.1 今後の課題

項目	現状	今後の課題
セル性能 モデル	<ul style="list-style-type: none"> * 酸素の輸送過程を簡略化し、発電試験で得たみかけの拡散係数で近似計算している * セル内の水は全て気体とし物質輸送を計算している 	<ul style="list-style-type: none"> * 酸素輸送過程のモデル化 <ul style="list-style-type: none"> ・セパレータリブの影響の解析 ・GDL のマイクロ構造と酸素拡散性の相関解析 ・触媒層における酸素輸送のモデル化 * 液水考慮のための基礎解析（手法構築を含む） <ul style="list-style-type: none"> ・GDL の酸素拡散性の定量化（含水時を含む） ・GDL の構造と酸素拡散性の相関解析（同上） ・発電時の GDL 含水特性の定量化（中性子線等）
輸送特性 計測	<ul style="list-style-type: none"> * 電解質膜の水輸送特性を膜単体で測定 * 電解質膜への吸着と脱離がヘンリー則に従うと仮定 * 気相水のみが存在する条件で膜の水輸送特性を測定 * GDL の酸素拡散性の定量化手法がない 	<ul style="list-style-type: none"> * セルへの実装状態での水輸送特性測定 <ul style="list-style-type: none"> ・面圧付与状態，MEA での測定法の構築 * 水透過過程（吸着，拡散，脱離）の分離解析 <ul style="list-style-type: none"> ・NMR による膜内の水輸送現象の解析 * 液水存在下の輸送特性測定（手法構築を含む） <ul style="list-style-type: none"> ・液-気間，液-液間での水輸送特性の測定 * GDL 単体での酸素拡散性の定量化手法の構築
触媒層 モデル	<ul style="list-style-type: none"> * 触媒層モデルの汎用性検証十分にできていない * 触媒層構造や物質輸送特性の評価解析手法が不十分 	<ul style="list-style-type: none"> * 触媒層パラメータ感度の実験検証 <ul style="list-style-type: none"> ・触媒層の組成，材料，構造を変化させた解析 * 触媒層構造の観察，解析（手法構築を含む） <ul style="list-style-type: none"> ・気孔構造，触媒層内電解質の可視化 * 触媒層の輸送特性の定量化（手法構築を含む） <ul style="list-style-type: none"> ・気孔部の酸素拡散性 ・触媒層電解質のプロトン伝導性 ・触媒層電解質への酸素溶解・拡散性
全般	<ul style="list-style-type: none"> * 実用化課題を解決のための技術シーズが不足 	<ul style="list-style-type: none"> * メカニズム理解にもとづく技術シーズの発掘 * その基盤となる「基礎解析研究」の継続実行 * 材料レベルでの技術開発の推進

7.3 今後の燃料電池研究の発展

最後に、自動車用燃料電池の実用化に向けた課題と、将来展望について述べる。

本研究では、パーフルオロスルホン酸膜に電解質と触媒担持カーボンからなる触媒層を塗布した一般的な MEA を用い、主に運転条件を変化させて実験と計算の両面からの解析を行った。その結果、セル内の水管理や運転条件の最適化などによりセル性能の向上効果が得られるものの、自動車用途の燃料電池に求められる低加湿・高電流密度運転を実現するためには、さらなる新技術の創出が待たれることを示した。

今後、これらの諸課題を解決していくためには、セル性能を支配する物質輸送や電気化学反応などの現象メカニズムの理解を深め、要素課題を明らかにしていく必要がある。そのためには、本研究でその基礎を築いた数値モデルや解析・計測手法をさらに改良、発展させていくことが重要となることは言うまでもなく、「セル性能と MEA の物質輸送特性」、「MEA の物質輸送特性と MEA の材料物性・ミクロ・分子構造」の相関関係やそのメカニズムをさらに詳細に解明していくことも不可欠となる。また、メカニズムの解析にあたっては、その基盤としてセル内や MEA 内における物質輸送現象の理論的な解析や、MEA の物質輸送特性やミクロ・分子構造の評価・解析などの基礎的な研究が重要となる（図 7.1）。

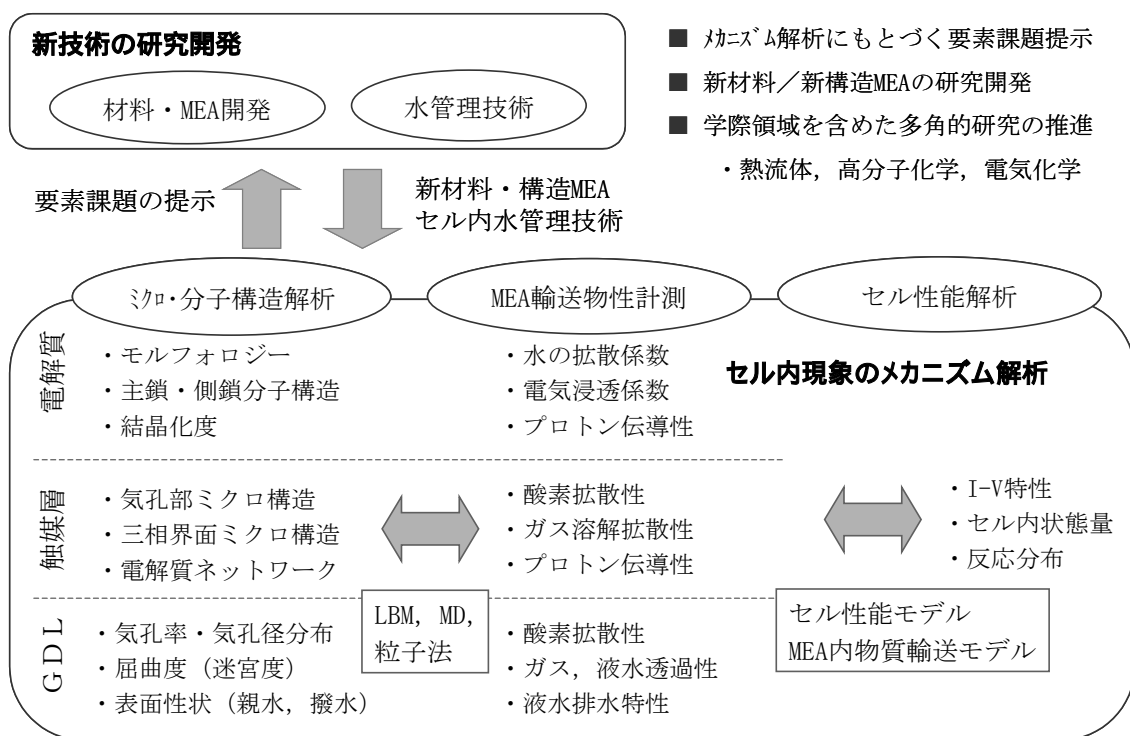


図 7.1 ブレークスルー技術創出のための研究スキーム

さらに、実用化課題を解決には、材料レベルの技術革新が不可欠となる。とりわけ、低加湿条件における電解質膜のプロトン伝導性や水の拡散性を向上させることは、低加湿・高電流密度運転を実現するための必要条件となると考えられる。一方、第3章で述べたように、電解質内におけるプロトンや水の輸送メカニズムには未だ不明な点が多い。このことは、その中に革新的な技術の創出に繋がるヒントやシーズが潜在している可能性を示すこととも言える。したがって、上述した基礎研究は、広範な領域にわたった取り組みが必要ではあるが、とりわけ電解質の領域に重点をおいて進められるべきものと考えられる。

また、材料レベルの技術創出には、現象メカニズムの解析とそれにもとづく材料シーズの探索を有機的に結びつけて進めていくことが重要となる。また、このような研究は、熱流体工学・高分子化学・電気化学などのきわめて広範な領域にまたがるものとなる。以上のような状況から、学際領域を含めたシステム的な研究を関連する研究者間の強い繋がりのもとに進めていくことが不可欠であり、そのために、産学官間や企業間などの連携体制を強化していくことの必要性を課題提起する。このような体制のもと、先導的な基礎研究をシステム的に推進することにより、実用化課題を解決する革新的な技術が創出され、環境特性やエネルギー効率に優れた「燃料電池自動車」の実用化が可能になるものと考えられる。